



D3

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 199 47 858 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:
H 01 M 8/02
H 01 M 4/86

②1 Aktenzeichen: 199 47 858.9
②2 Anmeldetag: 5. 10. 1999
④3 Offenlegungstag: 26. 4. 2001

DE 199 47 858 A 1

⑦1 Anmelder:
Dornier GmbH, 88039 Friedrichshafen, DE

⑦4 Vertreter:
Meel, T., Dipl.-Phys., Pat.-Ass., 88709 Meersburg

⑦2 Erfinder:
Kaiser, Wolfram, 79848 Bonndorf, DE; Mackenzie,
Iona, Esterhazy, Soaxo, CA; Späh, Richard, Dr.,
88662 Überlingen, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 198 05 683 A1
DE 196 29 154 A1
DE 195 17 451 A1
DE 41 20 359 A1
WO 98 13 891 A1

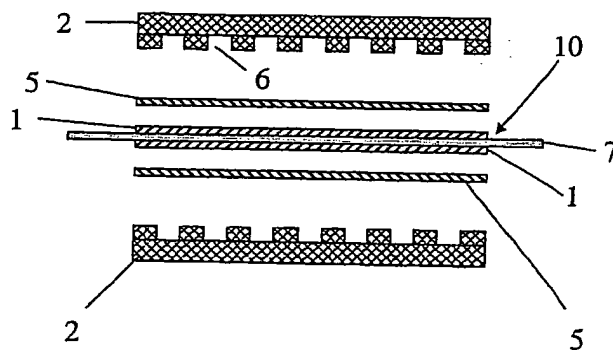
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Korrosionsbeständige Brennstoffzelle

⑤7 Die Erfindung betrifft eine korrosionsbeständige PEM-Brennstoffzelle, mit zwei metallischen Endplatten, zwischen denen alternierend Membran-Elektroden-Einheiten (10) und metallische Bipolarplatten (2) angeordnet sind, wobei die

- Membran-Elektroden-Einheiten (10) zwei Elektroden (1) mit gegensätzlicher Polarität sowie eine zwischen den Elektroden (1) angeordnete Elektrolytmembran (7) umfasst, und eine Elektrode (1) jeweils eine katalytische Schicht sowie eine poröse, gasdurchlässige Stromkollektorschicht umfasst, und die
 - metallischen Bipolarplatten (2) und/oder die Endplatten eine Korrosionsschutzbeschichtung aufweisen.
- Erfindungsgemäß ist zwischen einer Elektrode (1) und einer Bipolarplatte (2) bzw. Endplatte eine gasdurchlässige Zwischenschicht (5) vorhanden, die an der Bipolarplatte (2) bzw. Endplatte befestigt ist. In einer alternativen Lösung ist die Stromkollektorschicht (8) der Elektroden (1) an der Bipolarplatte (2) bzw. Endplatte befestigt.



DE 199 47 858 A 1

Die Erfindung betrifft eine korrosionsbeständige Brennstoffzelle nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Für die Versorgung von elektrisch angetriebenen Fahrzeugen mit Energie kann eine Brennstoffzelle eingesetzt werden. Eine für diesen Zweck besonders geeigneten Brennstoffzellentyp ist die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle, abgekürzt PEM-Brennstoffzelle, die ein günstiges volumen- und gewichtsspezifisches Leistungspotential aufweist.

PEM-Brennstoffzellen werden weltweit erforscht und entwickelt und beinhalten eine sogenannte Membran-Elektroden-Einheit, in der Literatur auch mit MEA (Membrane Electrode Assembly) abgekürzt. Die MEA besteht aus einer ionenleitenden Membran, wie zum Beispiel Nafion®, die von zwei Elektroden (Anode, Kathode) eingefasst ist. Diese Elektroden bestehen jeweils aus einer katalytischen Schicht, die Katalysatormaterial für die elektrochemische Brennstoffzellenreaktion enthält. Diese ist unmittelbar auf die Oberfläche der Membran aufgebracht. Darüber hinaus umfasst eine Elektrode jeweils eine gasdurchlässige, elektrisch leitfähige Stromkollektorschicht. Diese Schicht hat den Zweck, den elektrischen Kontakt zwischen der Dreiphasengrenzzone Elektrolyt-Katalysator-Gasphase über die benachbarte Bipolarplatte zum elektrischen Verbraucher herzustellen. Sie besteht aus einem porösen Material, z. B. Kohlefaserpapier.

Üblicherweise umfassen die Brennstoffzellen mehrere Einzelzellen, wobei abwechselnd Membran-Elektroden-Einheiten und die bereits erwähnten Bipolarplatten übereinander oder nebeneinander angeordnet werden (Brennstoffzellenstapel). Bipolarplatten dienen zur Versorgung mit den Betriebsgasen und zur elektrischen Kontaktierung der Membran-Elektroden-Einheit. An den beiden Enden des Stapels wird die Brennstoffzelle von jeweils einer Endplatte abgeschlossen, die neben dem Abschluss des Stapels dem gleichen Zwecken dienen wie die Bipolarplatten. Zum Aufbau des Brennstoffzellenstapels werden die einzelnen Elemente lose aufeinander gelegt, und, z. B. mittels Zuganker, miteinander verpresst.

Beim Betrieb der Brennstoffzelle sind die Bipolarplatten und Endplatten ständig einem feuchten, sauren Medium ausgesetzt. Darüber hinaus wird die Kathode jeder einzelnen Zelle mit einem Potenzial von bis zu +1 V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode beaufschlagt und ist einem kontinuierlichen Luftstrom, ggf. auch Methanolreformat ausgesetzt. Die Betriebstemperatur liegt bei 60–100°C und erhöht die Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit.

In der US 5,624,769 ist eine Brennstoffzelle beschrieben, die aus einem Leichtmetall besteht und eine Deckschicht aus TiN als Korrosionsschutz besitzt.

Da die Lebensdauer einer Membran-Elektroden-Einheit und darin insbesondere die Lebensdauer der Membran, begrenzt ist, wird das Auswechseln der Membran-Elektroden-Einheit bei der heute geforderten Lebensdauer für Brennstoffzellenstapel regelmäßig notwendig sein.

Wird die Membran-Elektroden-Einheit einer Brennstoffzelle, deren Bipolarplatten mit einer korrosionsvermindernden Schicht versehen ist, ausgewechselt, so ergibt sich nach dem Ausbau eine schlechtere Zellperformance, als vor dem Ausbau.

Aufgabe der Erfindung ist es, den durch den Ausbau der Membran-Elektroden-Einheit verursachten Performanceverlust der Brennstoffzelle, der beim Einsatz korrosionsgeschützter metallischer Bipolarplatten auftritt, zu verhindern.

Diese Aufgabe wird mit den Gegenständen der unabhängigen Patentansprüche 1 und 7 gelöst. Vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Die Erfinder haben den Vorgang, der zur Verschlechterung der Brennstoffzellenperformance führt, durch Versuche identifiziert. Er ist im Aufwachsen schlechtleitender Korrosionsschichten auf der Oberfläche der Bipolarplatten begründet. Dies wird im folgenden unter Bezugnahme auf Fig. 1a bis 1d näher erläutert.

Fig. 1a zeigt schematisch die fabrikneue Kontaktstelle zwischen der Stromkollektorschicht der Elektrode 1 aus einem Kohlefasermaterial und der Bipolarplatte 2. Die oberste Kohlefaserschicht der Elektrode 1 liegt auf der Bipolarplatte 2 auf. Der in der Zelle produzierte elektrische Strom wird senkrecht durch die Kohlefasern in die Bipolarplatte 2 eingeleitet.

Mit zunehmender Betriebszeit bildet sich auf dem Material der Bipolarplatte 2, das nicht unmittelbar durch Kohlefasern kontaktiert ist, eine Schicht 3 aus Korrosionsprodukten (Oxide, Hydroxide, etc.) aus. In dieser Phase wirkt sich das Aufwachsen der Korrosionsprodukte nicht schädlich auf die Zellperformance aus, da der elektrische Strom direkt von den Kohlefasern der Elektrode 1 auf die Bipolarplatte 2 übergehen kann. Dies ist in Fig. 1b dargestellt.

Durch Ausbau der Membran-Elektroden-Einheit und damit der Elektrode 1 und erneutem Einbau derselben oder einer anderen Membran-Elektroden-Einheit wird die direkte Übertragung des elektrischen Stromes auf die Bipolarplatte 2 dadurch gestört, dass eine genaue Platzierung jeder einzelnen Kohlefaser der Elektrode 1, die zur vollständigen Wiederherstellung des Kontaktes erforderlich wäre, nicht mehr möglich ist. In der Praxis liegen die Kohlefasern zumindest teilweise auf den Korrosionsschichten 3 auf, die sich in der ersten Betriebsphase zwischen den Kohlefasern gebildet haben. Dies ist in Fig. 1c dargestellt.

In einer folgenden Betriebsphase (siehe Fig. 1d) wachsen die durch den Ausbau der Kohlefasern entstandenen Lücken mit Korrosionsprodukten zu. Der elektrische Strom muß jetzt über die neu entstandene, schlecht leitende Korrosionsschicht 3 zwischen den Kohlefasern der Elektrode 1 und der Bipolarplatte 2 fließen und reduziert die Zelleistung erheblich. Mit jedem weiteren Ausbau nimmt die Dicke der schlechtleitenden Korrosionsschicht 3 analog zu Fig. 1a–c weiter zu und führt letztendlich zu einem erheblichen Leistungsverlust der Brennstoffzelle.

Die Bildung schlecht leitender Korrosionsschichten wurde in Fig. 1 am Beispiel von Fasermaterialien beschrieben. Es ist jedoch offensichtlich, dass dieses Problem auch für jedes andere poröse Material relevant ist.

Zur Neutralisierung dieses Vorgangs schlägt die Erfindung vor, zwischen der Elektrode und der Bipolarplatte bzw. Endplatte eine zusätzliche gasdurchlässige, leitfähige Zwischenschicht anzubringen, die fest mit der Bipolarplatte verbunden ist. Diese Befestigung kann z. B. durch Ankleben erfolgen. Beim Ausbau der Membran-Elektroden-Einheit wird die poröse Zwischenschicht nicht von der Bipolarplatte entfernt. Da die Zwischenschicht so gewählt ist, dass eine Korrosion an dieser praktisch nicht stattfindet, wird die Struktur des Kontakts gemäß Fig. 1b konserviert, so dass eine durch den Ausbau bedingte Performanceverschlechterung verhindert wird.

Gemäß einer Alternativlösung kann auf die zusätzliche Zwischenschicht verzichtet werden, wenn die Stromkollektorschicht der Elektrode auf der Bipolarplatte bzw. Endplatte befestigt wird. Diese Befestigung kann zum Beispiel durch Ankleben erfolgen. Ein betriebsbedingter Ausbau betrifft dann nur noch die übrigen Bestandteile der Membran-Elektroden-Einheit, nämlich die Membran mit beidseitig aufgetragenen katalytischen Schichten der Elektroden. Die-

ser Verbund wird im folgenden auch als Membran-Katalysator-Komplex bezeichnet.

Die Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 a-1d eine Erläuterung zum Aufwachsen der schlechtleitenden Korrosionsschichten auf der Oberfläche der Bipolarplatten;

Fig. 2 eine erfindungsgemäße Brennstoffzelle nach der ersten erfindungsgemäßen Alternative;

Fig. 3 eine erfindungsgemäße Brennstoffzelle nach der zweiten erfindungsgemäßen Alternative.

Fig. 2 zeigt den Aufbau einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle. Dargestellt ist eine einzelne Zelle mit einer Membran-Elektroden-Einheit 10 zwischen zwei Bipolarplatten 2. Die Bipolarplatten 2 enthalten Kanäle 6 für die Zu- und Abfuhr der Prozessgase. Ausserdem sind die Bipolarplatten 2 mit einer Korrosionsschutzbeschichtung (in der Fig. 2 nicht dargestellt) überzogen. Diese kann ein Nitrid, z. B. Chromnitrid oder Titanitrid oder ein Carbid, z. B. Titancarbid enthalten. Weitere geeignete Materialien für die Korrosionsschutzbeschichtung sind Kohlenstoff oder ein Metall, z. B. Nickel. Die Membran-Elektroden-Einheit 10 umfasst eine Elektrolytmembran 7, auf deren Flachseiten die Elektroden 1 als Anode und Kathode aufgebracht sind. Die Elektroden 1 bestehen jeweils aus zwei Schichten (in der Figur nicht einzeln dargestellt), nämlich der katalytischen Schicht, die unmittelbar benachbart zur Membran 7 angeordnet ist, sowie der Stromkollektorschicht aus einem porösen, gasdurchlässigen Material, z. B. einem Kohlefaserpapier oder Kohlefaserfließ.

Erfindungsgemäß wird zwischen eine Elektrode 1 und eine Bipolarplatte 2 eine zusätzliche Zwischenschicht 5 aus elektrisch leitfähigem Material eingebracht. Das Material der Zwischenschicht 5 wird so gewählt, das es unter den Bedingungen des Brennstoffzellenbetriebs nicht oder nur schwach korrodiert. Die Zwischenschicht 5 kann ebenso wie die Stromkollektorschicht aus einem Kohlefasermaterial, z. B. als Kohlefaserpapier oder Kohlefaserfließ, bestehen. Die Zwischenschicht ist fest mit der Bipolarplatte verbunden. Die Befestigung der Zwischenschicht mit der Bipolarplatte kann z. B. folgendermaßen hergestellt werden:

- Integration der Zwischenschicht an deren Rändern in das auf der Bipolarplatte befindliche Dichtungsmaterial;
- Ankleben der Zwischenschicht an deren Rändern, z. B. punktuell oder fortlaufend;
- flächiges Aufkleben über die gesamte Fläche oder über einen Teilbereich der Zwischenschicht mittels eines elektrisch leitfähigen Klebers;
- mechanisches Festklemmen der Zwischenschicht durch Klemmvorrichtungen;
- bei metallischen oder schweißbaren Zwischenschichten: Schweißen.

Die elektrisch leitfähige Zwischenschicht 5 vermittelt den elektrischen Kontakt zwischen Elektrode 1 und Bipolarplatte 2.

Die Zwischenschicht 5 wird - wie in Fig. 2 dargestellt - vorteilhaft sowohl zwischen Anode und anodenseitiger Bipolarplatte eingebracht als auch zwischen Kathode und kathodenseitiger Bipolarplatte.

Beim Ausbau der Membran-Elektroden-Einheit 10 bleibt der Kontakt der Zwischenschicht 5 mit der Bipolarplatte 2 erhalten. Die Trennung der Membran-Elektroden-Einheit 10 von den übrigen Komponenten der Brennstoffzelle erfolgt an der Grenzfläche von Zwischenschicht 5 und Elektrode 1.

Diese beiden Komponenten sind nicht fest miteinander verbunden oder verklebt, sondern innerhalb der Zelle lose aufeinandergelegt und aufeinandergepresst.

Somit wird durch den Austausch der Membran-Elektroden-Einheit 10 der Kontakt zwischen Elektrode 1 und Bipolarplatte 2 nicht beeinträchtigt.

Fig. 3 zeigt eine erfindungsgemäße Brennstoffzelle gemäß einer zweiten erfindungsgemäßen Alternative. Dabei wird die Stromkollektorschicht 8 einer Elektrode (Bezugsziffer 1 in Fig. 2) an der Bipolarplatte 2 befestigt, z. B. durch Aufkleben. Stromkollektorschicht 8 und die katalytische Schicht der Elektrode sind in diesem Falle nicht fest miteinander verbunden. Beim betriebsbedingten Austausch wird dann nur der Verbund 11 aus Membran und beidseitig aufgebracht katalytischer Schicht ausgetauscht. Die Stromkollektorschicht 8 bleibt fest mit der Bipolarplatte 2 verbunden. Die katalytische Schicht, die im Allgemeinen sehr dünn verglichen mit den übrigen Schichten ausgeführt wird, ist in Fig. 3 nicht eingezeichnet.

Als Materialien für Bipolarplatte 2, Korrosionsschutzbeschichtung und katalytische Schicht können die bei der Beschreibung zu Fig. 2 genannten Materialien eingesetzt werden. Für die Befestigung der Stromkollektorschicht an der Bipolarplatte können die gleichen Techniken eingesetzt werden, die bei der Beschreibung von Fig. 2 genannt wurden.

Patentansprüche

1. Korrosionsbeständige PEM-Brennstoffzelle; mit zwei metallischen Endplatten, zwischen denen alternierend Membran-Elektroden-Einheiten (10) und metallische Bipolarplatten (2) angeordnet sind, wobei die Membran-Elektroden-Einheiten (10) zwei Elektroden (1) mit gegensätzlicher Polarität sowie eine zwischen den Elektroden (1) angeordnete Elektrolytmembran (7) umfasst, und eine Elektrode (1) jeweils eine katalytische Schicht sowie eine poröse, gasdurchlässige Stromkollektorschicht umfasst, und die
 - Bipolarplatten (2) und/oder die Endplatten eine Korrosionsschutzbeschichtung aufweisen,
 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen einer Elektrode (1) und einer Bipolarplatte (2) bzw. Endplatte eine poröse, gasdurchlässige Zwischenschicht (5) vorhanden ist, die an der Bipolarplatte (2) bzw. Endplatte befestigt ist.
2. PEM-Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht (5) aus nicht oder nur schwach korrodierendem Material besteht, z. B. aus Kohlefaserpapier oder Kohlefaserfließ.
3. PEM-Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht (5) an der Bipolarplatte (2) bzw. Endplatte durch Kleben befestigt ist.
4. PEM-Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzbeschichtung ein Nitrid, z. B. Chromnitrid oder Titanitrid oder ein Carbid, z. B. Titancarbid enthält.
5. PEM-Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzbeschichtung Kohlenstoff oder ein Metall, z. B. Nickel enthält.
6. PEM-Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht beim Austausch der Membran-Elektroden-Einheit (10) an der Bipolarplatte (2) bzw. End-

platte verbleibt.

7. Korrosionsbeständige PEM-Brennstoffzelle, mit zwei metallischen Endplatten, zwischen denen alternierend Membran-Elektroden-Einheiten und metallische Bipolarplatten (2) angeordnet sind, wobei die 5
- Membran-Elektroden-Einheiten (10) zwei Elektroden (1) mit gegensätzlicher Polarität sowie eine zwischen den Elektroden (1) angeordnete Elektrolytmembran (7) umfassen, und ein Elektrode (1) jeweils eine katalytische Schicht sowie 10 eine poröse, gasdurchlässige Stromkollektorschicht (8) umfassen, und die
 - Bipolarplatten (2) und/oder die Endplatten eine Korrosionsschutzbeschichtung aufweisen,
- dadurch gekennzeichnet, dass die Stromkollektorschicht (8) der Elektroden (1) an der Bipolarplatte (2) bzw. Endplatte befestigt ist. 15
8. PEM-Brennstoffzelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromkollektorschicht (8) an der Bipolarplatte (2) bzw. Endplatte durch Kleben befestigt ist. 20
9. PEM-Brennstoffzelle nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzbeschichtung ein Nitrid, z. B. Chromnitrid oder Titanitrid oder ein Carbid, z. B. Titancarbid enthält. 25
10. PEM-Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzbeschichtung Kohlenstoff oder ein Metall, z. B. Nickel enthält.
11. PEM-Brennstoffzelle nach einem der vorangehenden Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromkollektorschicht beim Austausch des Verbunds (11) aus Membran (7) und den beiden katalytischen Schichten an der Bipolarplatte (2) bzw. Endplatte verbleibt. 30 35

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

40

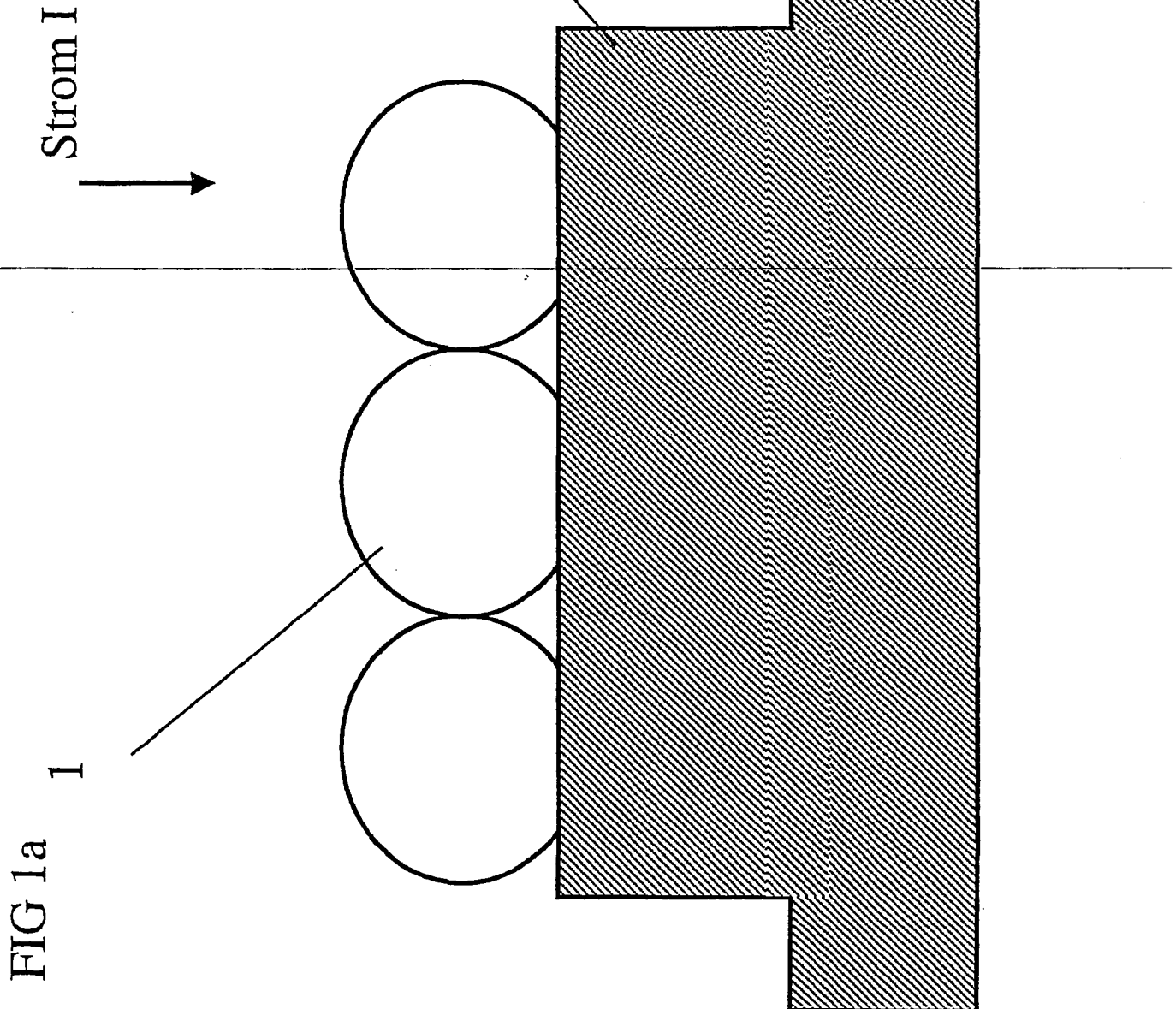
45

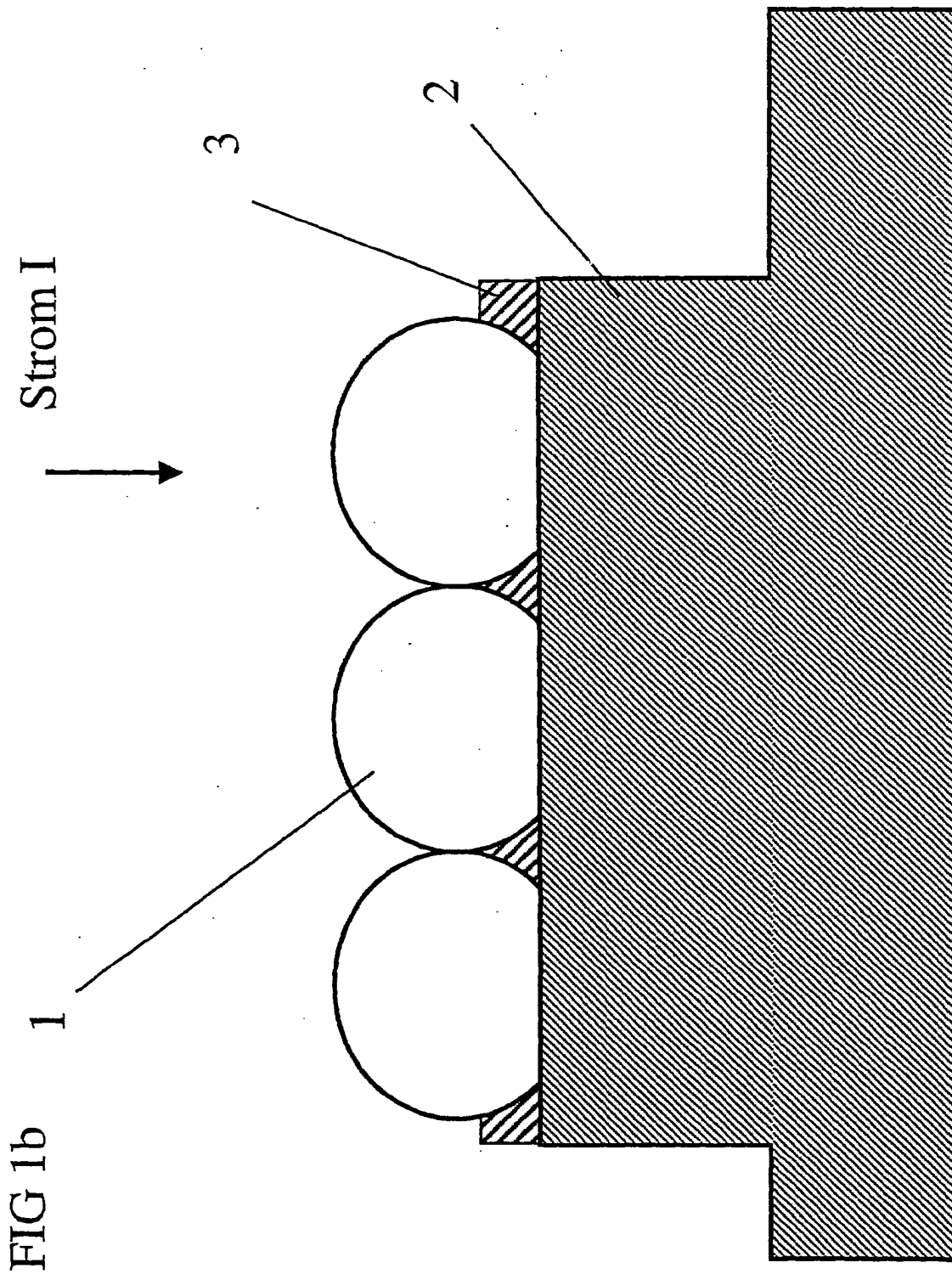
50

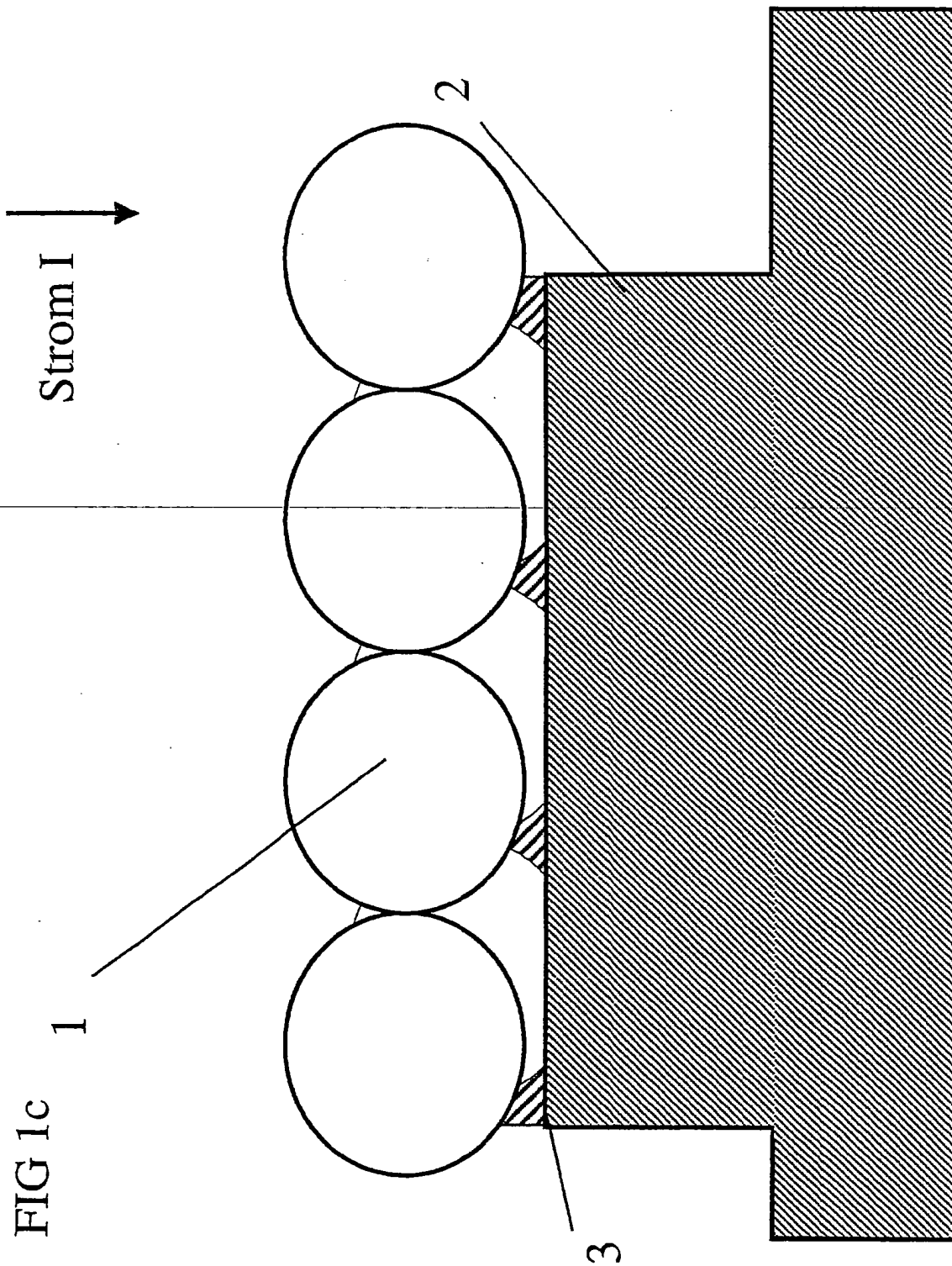
55

60

65







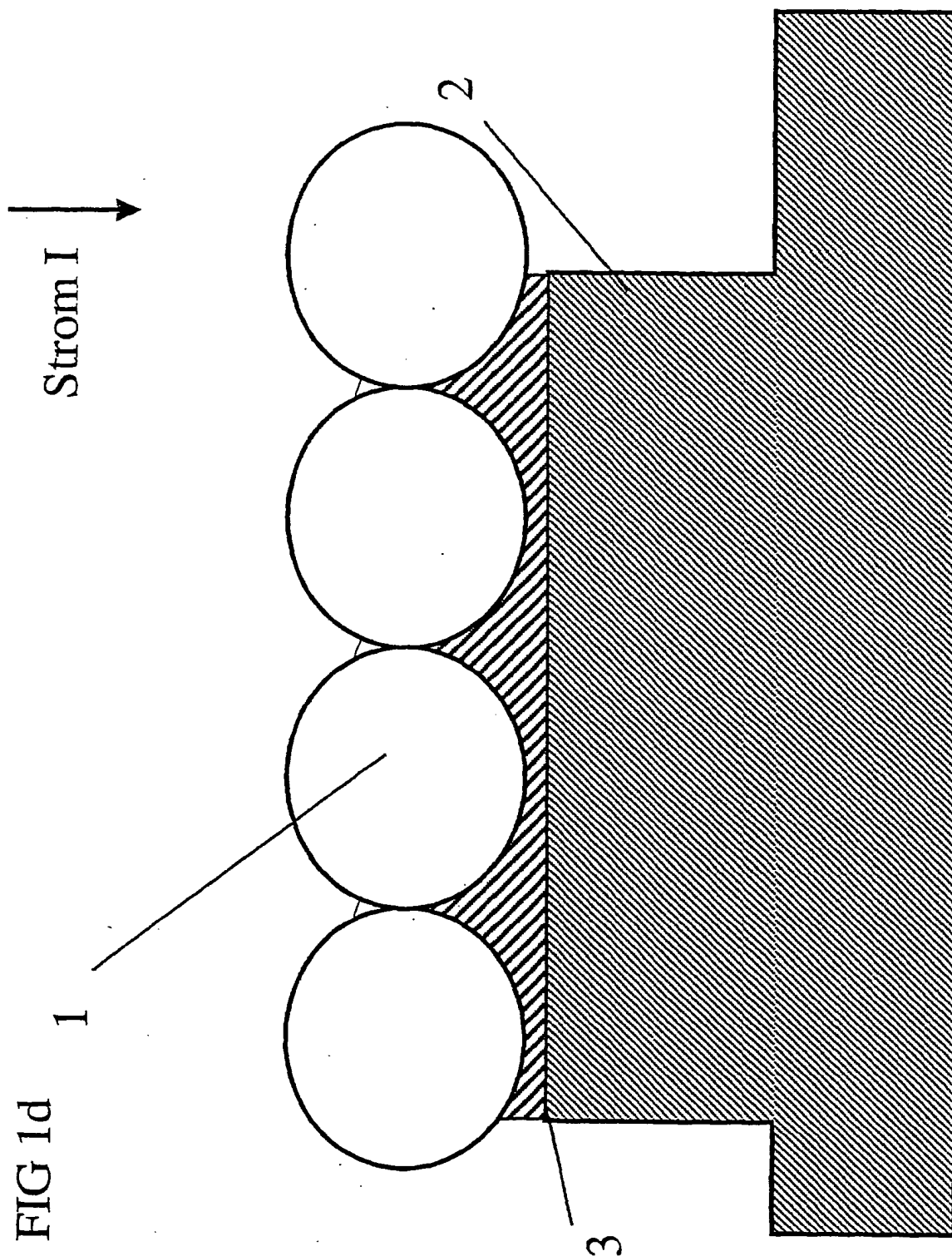


FIG. 2

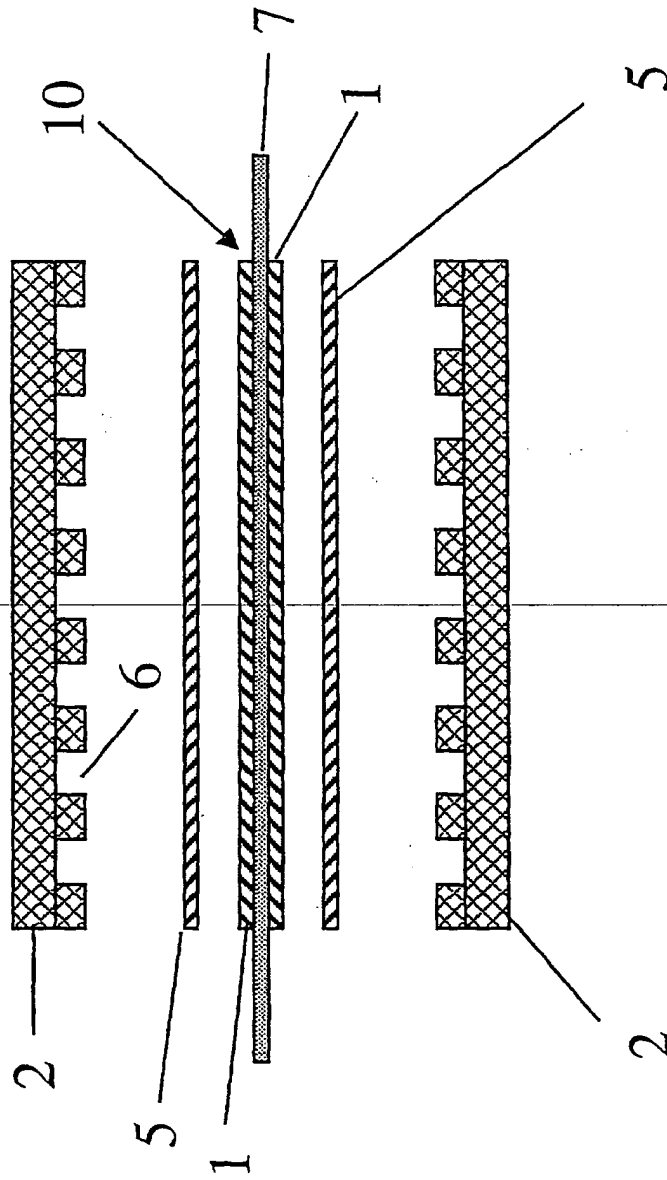


FIG. 3

